



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Implementación de un método de orbitales moleculares de fragmentos para cualquier partícula en el paquete computacional LOWDIN

Ronald González Medina

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá D.C. Colombia
2014

Implementación de un método de orbitales moleculares de fragmentos para cualquier partícula en el paquete computacional LOWDIN

Ronald González Medina

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias Química

Director:
Dr. Andrés Reyes Velasco

Grupo de Investigación:
Química Cuántica y Computacional

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá D.C. Colombia
2014

A mi querida Mamá, hermanos, hermana
y Andrea

Agradecimientos

Quiero agradecer especialmente al profesor Andrés Reyes por su apoyo y confianza en mi trabajo, también a cada uno de los integrantes del grupo de química cuántica y computacional de la Universidad Nacional de Colombia, especialmente toda la ayuda brindada por el estudiante Jorge Charry durante el desarrollo del presente trabajo. También debo agradecer el apoyo brindado por la Universidad Nacional de Colombia. Finalmente me gustaria agradecer a Dios y el apoyo de mi familia y mi novia, este trabajo esta dedicado a ellos.

Resumen

En el presente trabajo se propone el método de orbitales moleculares de fragmentos bajo la aproximación del orbital molecular para cualquier partícula (APMO-FMO). Esta metodología se convierte en una extensión del método de orbitales moleculares de fragmentos electrónico para estudiar sistemas moleculares con diferentes tipos de especies cuánticas, este nuevo método fue desarrollado e implementado en el programa de química cuántica LOWDIN. El método fue aplicado para estudiar efectos cuánticos nucleares en diferentes sistemas moleculares de prueba incluyendo solvatación explícita. Los resultados obtenidos demuestran que esta nueva metodología ofrece una descripción apropiada de los efectos cuánticos nucleares en sistemas moleculares de gran tamaño. Los resultados del presente trabajo serán de gran importancia para investigaciones posteriores sobre efectos cuánticos nucleares y energías de solvatación de protones y positrones en sistemas moleculares de interés biológico.

Palabras clave: Química Cuántica, aproximación de Born-Oppenheimer (ABO), Orbitales Moleculares de Fragmentos (OMF), Hartree-Fock (HF), Efectos Cuánticos Nucleares (ECN), Positrones, Fortran 90, Lowdin.

Abstract

In this work we propose the fragment molecular orbital method using the any particle molecular orbital approach (APMO-FMO). This theory is an extension of the fragment molecular orbital method developed to study more than one type of particles (quantum species) that has been implemented in the LOWDIN quantum chemistry software. Our method was applied to study nuclear quantum effects in a set of representative molecules. Our results show that this new method can properly describe isotope effects in different molecular systems. The results of this study will be of great importance for further study of nuclear quantum effects and solvation energies of protons and positrons in molecular systems of biological interest

Keywords: Quantum Chemistry, Fragment Molecular Orbital (FMO), Hartree-Fock (HF), Quantum Nuclear Effects (QNE), Positrons, Fortran 90, Lowdin.

Contenido

Agradecimientos	VII
Resumen	IX
Lista de símbolos	XI
1. Introducción	1
2. Teoría	3
2.1. Descripción matemática del método de orbitales moleculares de fragmentos .	3
2.1.1. Tratamiento del método FMO en términos de funciones base	6
2.1.2. Energía de monómeros y dímeros.	7
2.2. Descripción del método APMO	8
3. Desarrollo teórico del método APMO-FMO	11
3.1. Extensión del método APMO bajo la aproximación FMO	11
4. Implementación en el programa LOWDIN	14
4.1. El programa LOWDIN	14
4.2. Implementación del método APMO-FMO	15
4.2.1. Programa INTS	16
4.2.2. Programa SCF	18
4.2.3. Ejecutando un cálculo con el método APMO-FMO en LOWDIN . . .	18
5. Aplicaciones del método APMO-FMO	21
5.1. Cálculos de energía total a nivel FMO1-RHF y FMO2-RHF	21
5.1.1. Precisión del método APMO-FMO	22
5.2. Efectos cuánticos nucleares con el método APMO-FMO	23
6. Conclusiones y Perspectivas	27
6.1. Conclusiones	27
6.2. Perspectivas	27
Bibliografía	28

Lista de símbolos

Abreviaturas

Abreviatura	Término
ABO	aproximación de Born-Oppenheimer
FMO	Fragment Molecular Orbital
HF	Hartree-Fock
EPC	energía del punto cero
ECN	efectos cuánticos nucleares
MP2	Möller-Pleset de segundo orden
MCMO	Multi-Component Molecular Orbital
NOMO	Nuclear Orbital Molecular Orbital
NEO	Nuclear-Electronic Orbital
APMO	Any Particle Molecular Orbital
APMO-FMO	Orbitales Moleculares de Fragmentos para Cualquier Partícula
APMO-FMO/HF	APMO-FMO Hartree-Fock
OM	Orbital Molecular
OM/HF	OM Hartree-Fock
FTG	funciones tipo gaussiana
POO	programación orientada a objetos

1 Introducción

Los efectos cuánticos nucleares (ECN) tales como: energías del punto cero (EPC), tunelamiento nuclear, vibraciones y efectos de isótopo cinético [19, 24, 25, 31, 35, 36, 39] juegan un papel fundamental en un amplio rango de procesos químicos y biológicos. Estos efectos cuánticos nucleares pueden influir notablemente no sólo en las energías sino también en estructuras optimizadas, caminos de reacción y la dinámica de reacciones químicas. Los cálculos de estructura electrónica regular emplean la aproximación de Born-Oppenheimer (ABO) tratando los núcleos como cargas puntuales. La ABO ha sido aplicada en muchas áreas de investigación con gran éxito, pero se ha encontrado que los métodos basados en la ABO no permiten hacer una descripción correcta de fenómenos en los que se evidencia el comportamiento cuántico de los núcleos atómicos. Una gran variedad de métodos se han desarrollado para incluir efectos cuánticos nucleares sin emplear la aproximación de Born-Oppenheimer [13, 14, 17, 26, 37, 38]. En el método de Orbital Molecular para Cualquier Partícula APMO (Any Particle Molecular Orbital, por sus siglas en inglés) se pueden tratar sistemas moleculares que contienen cualquier combinación de partículas cuánticas (electrones, núcleos, positrones, muones, etc) bajo la aproximación Hartree-Fock. El método APMO ha sido implementado en unión con la teoría Hartree-Fock (APMO-HF) [13, 14], teoría de perturbaciones de segundo orden (APMO-MP2) y teoría de propagadores (APMO-PT) [32].

Los métodos basados en la aproximación APMO han sido aplicados en el estudio de efectos de isótopo, energías de enlace de protones y positrones con gran éxito; sin embargo, la extensión del método APMO para el estudio de sistemas moleculares de gran tamaño requiere métodos basados en fragmentación del sistema molecular o métodos de mecánica molecular-mecánica cuántica QM/MM (Quantum Mechanical/Molecular Mechanical, por sus siglas en inglés). Debido al escalamiento de métodos tales como: APMO-HF y APMO-MP2 resulta costoso computacionalmente el estudio de sistemas moleculares de gran tamaño con varias especies cuánticas. En los métodos basados en fragmentos, el sistema total es dividido en fragmentos bien definidos químicamente y las propiedades del sistema se obtienen a partir del cálculo de los fragmentos constituyentes. En el método FMO [5, 15, 16, 22] (Fragment Molecular Orbital, por sus siglas en inglés) los cálculos de estructura electrónica son realizados para cada fragmento, los cuales se encuentran inmersos en el campo electrostático debido a los otros fragmentos. Las interacciones de intercambio y efectos de correlación entre fragmentos pueden ser incluidos por medio del cálculo de dímeros, trímeros y ordenes de corrección más altas, los cuales también están inmersos en el campo electrostático. El método FMO

ha demostrado reproducir cálculos de estructura electrónica regular con precisión química cuando se emplean correcciones de tercer orden [7] y ha sido aplicado de forma satisfactoria en diferentes campos: estado sólido [4], interacciones ligando proteína [6, 8–10, 20, 23] y determinación estructural de polipéptidos [27, 28]. El esquema FMO resulta adecuado para la extensión del método APMO, con el objetivo de estudiar sistemas moleculares de gran tamaño. En general las densidades nucleares se encuentran mucho más localizadas que las densidades electrónicas, por lo tanto, el tratamiento de núcleos cuánticos no debe contribuir a dificultades asociadas con la fragmentación de sistemas moleculares, además el intercambio entre electrones y otras especies cuánticas no está presente, lo que permite establecer que la falta de intercambio y efectos de correlación entre fragmentos no deben incrementar significativamente el error en la energía total.

En este trabajo se desarrolla un método de orbitales moleculares de fragmentos para cualquier tipo de partícula presentes en diferentes sistemas moleculares, en adelante llamaremos a este nuevo método de fragmentos como APMO-FMO.

2 Teoría

En este capítulo se presenta una breve descripción matemática de los métodos empleados para el desarrollo de este trabajo. Para una descripción detallada de los métodos, el lector puede consultar las siguientes referencias [5, 13, 14, 40].

2.1. Descripción matemática del método de orbitales moleculares de fragmentos

En el método de orbitales moleculares de fragmentos, una molécula es dividida en fragmentos más pequeños y solo se realizan cálculos de fragmentos que pueden ser monómeros o dímeros y opcionalmente trímeros.

$$E = \sum_I^N E_I + \sum_{I>J}^N (E_{IJ} - E_I - E_J) + \sum_{I>J>K}^N (E_{IJK} - E_I - E_J - E_K) - (E_{IJ} - E_I - E_J) - (E_{IK} - E_I - E_K) - (E_{JK} - E_J - E_K) \quad (2-1)$$

Donde (I) , (IJ) y (IJK) corresponden a las energías de monómeros, dímeros y trímeros respectivamente.

Las energías de los fragmentos que aparecen en la ecuación (2-1) se pueden escribir usando el Hamiltoniano H_X y la función de onda $|\Psi_X\rangle$, (donde X corresponde al fragmento I , los dímeros IJ y los trímeros IJK), como:

$$E_X = \langle \Psi_X | H_X | \Psi_X \rangle \quad (2-2)$$

Para obtener la energía del fragmento, se resuelve la siguiente ecuación de Schrödinger

$$H_X |\Psi_X\rangle = E_X |\Psi_X\rangle \quad (2-3)$$

La forma explícita del Hamiltoniano H_X está dado por:

$$H_X = \sum_{i \in X} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_C \left(-\frac{Z_C}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_C|} \right) + \sum_{K \neq X} \int \frac{\rho_K(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \sum_{j(\in X) > i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] + E_X^{NR} \quad (2-4)$$

Donde la energía de repulsión nuclear E_X^{NR} se define como

$$E_X^{NR} = \sum_{B \in X} \sum_{A \in X, A > B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2-5)$$

La ecuación de Hatree-Fock Restringido para un fragmento corresponde a:

$$|\Psi_X\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_X!}} \begin{vmatrix} \phi_1^X(\mathbf{r}_1) & \phi_1^{-X}(\mathbf{r}_1) & \phi_2^X(\mathbf{r}_1) & \phi_2^{-X}(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_{N_X/2}^{-X}(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1^X(\mathbf{r}_2) & \phi_1^{-X}(\mathbf{r}_2) & \phi_2^X(\mathbf{r}_2) & \phi_2^{-X}(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_{N_X/2}^{-X}(\mathbf{r}_2) \\ \phi_1^X(\mathbf{r}_3) & \phi_1^{-X}(\mathbf{r}_3) & \phi_2^X(\mathbf{r}_3) & \phi_2^{-X}(\mathbf{r}_3) & \dots & \phi_{N_X/2}^{-X}(\mathbf{r}_3) \\ \phi_1^X(\mathbf{r}_4) & \phi_1^{-X}(\mathbf{r}_4) & \phi_2^X(\mathbf{r}_4) & \phi_2^{-X}(\mathbf{r}_4) & \dots & \phi_{N_X/2}^{-X}(\mathbf{r}_4) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1^X(\mathbf{r}_{N_X}) & \phi_1^{-X}(\mathbf{r}_{N_X}) & \phi_2^X(\mathbf{r}_{N_X}) & \phi_2^{-X}(\mathbf{r}_{N_X}) & \dots & \phi_{N_X/2}^{-X}(\mathbf{r}_{N_X}) \end{vmatrix} \quad (2-6)$$

Donde ϕ_k^X y ϕ_k^{-X} son los orbitales moleculares (OM) con espín α y β , respectivamente. N_X es el número de electrones en X y \mathbf{r}_X es la posición del electrón k .

Los OM que aparecen en la ecuación (2-6) son expandidos en términos de funciones base en X .

$$\phi_k^X(\mathbf{r}_1) = \sum_{\mu \in X} C_{\mu k}^X \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \quad (2-7)$$

Donde χ_μ es la función base y $C_{\mu k}^X$ es el coeficiente de los OM. Al sustituir la función de onda en $H_X |\Psi_X\rangle = E_X |\Psi_X\rangle$, obtenemos la siguiente ecuación RHF para X

$$f^X(\mathbf{r}_1) \phi_k^X(\mathbf{r}_1) = \epsilon_k^X \phi_k^X(\mathbf{r}_1) \quad (2-8)$$

Donde la energía orbital ϵ_k^X es el valor propio del operador de Fock $f^X(\mathbf{r}_1)$

$$f^X(\mathbf{r}_1) = \tilde{h}^X(\mathbf{r}_1) + g^X(\mathbf{r}_1) \quad (2-9)$$

El operador mono-electrónico modificado $\tilde{h}^X(\mathbf{r}_1)$ que aparece en la ecuación (2-9) se define como:

$$\tilde{h}^X(\mathbf{r}_1) = h^X(\mathbf{r}_1) + V^X(\mathbf{r}_1) \quad (2-10)$$

Donde $h^X(\mathbf{r}_1)$ corresponde al operador mono-electrónico interno de cada fragmento y esta definido por la siguiente expresión:

$$h^X(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + \sum_{A \in X} \left(-\frac{Z_A}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} \right) \quad (2-11)$$

El segundo término de la ecuación (2-10) $V^X(\mathbf{r}_1)$ se define como el potencial electrostático debido a la distribución de los núcleos y electrones de los otros fragmentos y corresponde a:

$$V^X(\mathbf{r}_1) = \sum_{L \neq X} \left(-\frac{Z_L}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_L|} \right) + \sum_{K \neq X} \int \frac{\rho_K(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2-12)$$

A diferencia del operador $\tilde{h}^X(\mathbf{r}_1)$ el operador bi-electrónico $g^X(\mathbf{r}_1)$ se expresa en términos de operadores locales a X

$$g^X(\mathbf{r}_1) = \sum_l^{N_{X/2}} (2J_l^X(\mathbf{r}_1) - K_l^X(\mathbf{r}_1)) \quad (2-13)$$

Donde el operador de Coulomb $J_l^X(\mathbf{r}_1)$ y el operador de intercambio $K_l^X(\mathbf{r}_1)$ se definen como:

$$J_l^X(\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}_2 \frac{\phi_l^{X*}(\mathbf{r}_2) \phi_l^X(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} \quad (2-14)$$

$$K_l^X(\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}_2 \frac{\phi_l^{X*}(\mathbf{r}_2) \phi_{12}^X(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} \quad (2-15)$$

Usando las expresiones anteriores derivamos las energías de fragmentos

$$\begin{aligned} E_X &= \langle \Psi_X | H_X | \Psi_X \rangle \\ &= \sum_i^{N_{X/2}} \langle \phi_i^X | \tilde{h}_X | \phi_i^X \rangle + \sum_i^{N_{X/2}} \langle \phi_i^X | f^X | \phi_i^X \rangle + E_X^{NR} \end{aligned} \quad (2-16)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_i^X | f^X | \phi_i^X \rangle &= \langle \phi_i^X | \tilde{h}_X | \phi_i^X \rangle + \langle \phi_i^X | g_X | \phi_i^X \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \int \phi_i^{X*}(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \phi_i^X(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\ &\quad + \int \phi_i^{X*}(\mathbf{r}_1) \sum_L \left(-\frac{Z_L}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_L|} \right) \phi_i^X(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\ &\quad + \int \phi_i^{X*}(\mathbf{r}_1) \sum_{K \neq X} \int \frac{\rho_K(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 \phi_i^X(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\ &\quad + \int \phi_i^{X*}(\mathbf{r}_1) \sum_l^{N_{X/2}} (2J_l^X(\mathbf{r}_1) - K_l^X(\mathbf{r}_1)) \phi_i^X(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \end{aligned} \quad (2-17)$$

Empleando la notación química para las integrales bi-electrónicas se obtiene:

$$\langle \phi_i^X | h^X | \phi_i^X \rangle + \langle \phi_i^X | \sum_{L \notin X} \left(-\frac{Z_L}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_L|} \right) | \phi_i^X \rangle + 2 \sum_{K \neq X} \sum_{k \in K}^{N_{K/2}} (\phi_i^X \phi_i^X | \phi_k^K \phi_k^K) \quad (2-18)$$

$$+ \sum_l^{N_{K/2}} [2(\phi_i^X \phi_i^X | \phi_l^X \phi_l^X) - (\phi_i^X \phi_l^X | \phi_l^X \phi_i^X)] \quad (2-19)$$

Donde la integral bielectrónica se define como:

$$(\phi_i^X \phi_j^X | \phi_k^Y \phi_l^Y) = \int \int \frac{\phi_i^{X*}(\mathbf{r}_1) \phi_j^X(\mathbf{r}_1) \phi_k^{Y*}(\mathbf{r}_2) \phi_l^Y(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2-20)$$

y la densidad electrónica para el fragmento K está dada por:

$$\rho_K(\mathbf{r}) = 2 \sum_{k \in K}^{N_{K/2}} \phi_k^{K*}(\mathbf{r}) \phi_k^K(\mathbf{r}) \quad (2-21)$$

La densidad total se construye de forma similar a la ecuación (2-1)

$$\rho_{FMO}(\mathbf{r}) = \sum_I^N \rho_I(\mathbf{r}) + \sum_{I>J}^N (\rho_{IJ}(\mathbf{r}) - \rho_I(\mathbf{r}) - \rho_J(\mathbf{r})) \quad (2-22)$$

2.1.1. Tratamiento del método FMO en términos de funciones base

Las energías de los fragmentos se obtienen resolviendo las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan, para el caso FMO-RHF

$$\tilde{\mathbf{F}}^X \mathbf{C}^X = \mathbf{S}^X \mathbf{C}^X \boldsymbol{\epsilon}^X \quad (2-23)$$

Donde X es el índice del fragmento o pares de fragmentos (monómeros o dímeros). En la expresión anterior el operador de Fock se define como

$$\tilde{\mathbf{F}}^X = \tilde{\mathbf{H}}^X + \mathbf{G}^X \quad (2-24)$$

Donde $\tilde{\mathbf{H}}^X$ es el operador mono-electrónico modificado

$$\tilde{H}_{\mu\nu}^X = H_{\mu\nu}^X + V_{\mu\nu}^X + B \sum_{i \in X} P_{\mu\nu}^i \quad (2-25)$$

En la expresión anterior el término $V_{\mu\nu}^X$ corresponde al potencial electrostático externo debido a la presencia de los otros fragmentos y se define como

$$V_{\mu\nu}^X = \sum_{K(K \neq X)}^N \left\{ \sum_{A \in K} \left\langle \phi_\mu \left| \frac{-Z_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right| \phi_\nu \right\rangle + \sum_{\sigma\lambda \in K} D_{\sigma\lambda}^K \langle \phi_\mu \phi_\nu | \phi_\sigma \phi_\lambda \rangle \right\} \quad (2-26)$$

En la ecuación (2-26), el primer término es un potencial atractivo y el segundo término es un potencial de repulsión, este último puede calcularse de tres formas distintas, dependiendo de la distancia entre fragmentos, por ejemplo, a distancias intermedias entre fragmentos, las integrales de cuatro centros del segundo término de la ecuación (2-26) se pueden aproximar a integrales de tres centros y a distancias muy grandes entre fragmentos, se puede emplear una aproximación de cargas puntuales, estas dos aproximaciones permiten disminuir considerablemente el tiempo de cálculo.

El último término de la ecuación (2-25) es un operador de proyección y es incluido solo cuando hay rompimiento de enlaces covalentes, en este término, B es una constante positiva usualmente 10^6 ua, el operador de proyección en el método FMO es usado para localizar orbitales moleculares electrónicos y se define como

$$P_{\mu\nu}^i = \langle \phi_\mu^\alpha | \phi_i^h \rangle \langle \phi_i^h | \phi_\nu^\alpha \rangle \quad (2-27)$$

Donde ϕ_i^h son orbitales electrónicos híbridos ubicados en los átomos involucrados en la fragmentación del enlace covalente.

Los orbitales moleculares corresponden a,

$$\psi_{Xi}^{HF} = \sum_{\mu} \mu(\mathbf{r}) C_{X\mu i}^{HF} \quad (2-28)$$

y la matriz de densidad se define como

$$D_{X\mu\nu}^{HF} = 2 \sum_i C_{X\mu i}^{HF} C_{X\nu i}^{HF} \quad (2-29)$$

2.1.2. Energía de monómeros y dímeros.

La energías de los monómeros y dímeros vienen dadas por la siguiente expresión,

$$E_X^{HF} = \frac{1}{2} Tr \left[\mathbf{D}_X^{HF} \left(\tilde{\mathbf{H}}_X + \tilde{\mathbf{F}}_X \right) \right] + E_X^{RN} \quad (2-30)$$

Aquí, se introduce una nueva energía que se obtiene mediante la exclusión de la contribución del potencial electrostático de E_X^{HF} , es decir,

$$E_X'^{HF} = E_X^{HF} - Tr(\mathbf{D}_X^{HF} \mathbf{V}_X) \quad (2-31)$$

La energía total de la aproximación FMO1 en el método FMO es definida como,

$$E_{FMO1}^{HF} = \sum_I E_I'^{HF} \quad (2-32)$$

Y la energía total de la aproximación FMO2 en el método FMO es definida como,

$$E_{FMO2}^{HF} = \sum_I E_I^{HF} + \sum_{I>J} (E_{IJ}^{HF} - E_I^{HF} - E_J^{HF}) \quad (2-33)$$

Ahora se introduce una nueva matriz \mathbf{D}^{IJ} , esta matriz recibe el nombre de matriz de densidad de dímero IJ , empleando esta matriz, la energía FMO2-RHF se escribe como,

$$E_{FMO2}^{HF} = \sum_I E_I'^{HF} + \sum_{I>J} (E_{IJ}'^{HF} - E_I'^{HF} - E_J'^{HF}) + \sum_{I>J} [Tr(\mathbf{D}_{IJ}^{HF} \mathbf{V}_{IJ}) - Tr(\mathbf{D}_{(I)J}^{HF} \mathbf{V}_{IJ}) - Tr(\mathbf{D}_{I(J)}^{HF} \mathbf{V}_{JI})] \quad (2-34)$$

La ecuación anterior se puede simplificar usando la siguiente expresión para la matriz de densidad IJ ,

$$\Delta \mathbf{D}_{IJ}^{HF} = \mathbf{D}_{IJ}^{HF} - \mathbf{D}_{I(J)}^{HF} - \mathbf{D}_{J(I)}^{HF} \quad (2-35)$$

Por lo tanto, la expresión final para la energía FMO2 corresponde a,

$$E_{FMO2}^{HF} = \sum_I E_I'^{HF} + \sum_{I>J} (E_{IJ}'^{HF} - E_I'^{HF} - E_J'^{HF}) + \sum_{I>J} Tr(\Delta \mathbf{D}_{IJ}^{HF} \mathbf{V}_{IJ}^{HF}) \quad (2-36)$$

2.2. Descripción del método APMO

En esta sección se explica brevemente la aproximación del orbital molecular para cualquier partícula APMO (Any Particle Molecular Orbital, por sus siglas en inglés), con esta metodología se pueden tratar sistemas moleculares que contienen cualquier combinación de partículas cuánticas (electrones, núcleos, positrones, muones, etc) bajo la aproximación Hartree-Fock.

En un sistema molecular que contiene N_q partículas cuánticas y N_c partículas clásicas, el Hamiltoniano puede ser expresado en términos de energía cinética y potencial

$$H_{tot} = \hat{T} + \hat{V} = - \sum_i^{N_q} \frac{1}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_i^{N_q} \sum_j^{N_c} \frac{q_i q_j}{R_{ij}} + \sum_i^{N_q} \sum_{j>i}^{N_q} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2-37)$$

El primer término corresponde a la energía cinética, el segundo a la interacción electrostática entre partículas clásicas y cuánticas, y el último término corresponde a la interacción entre partículas cuánticas. Al nivel de teoría APMO Hartree-Fock (APMO-HF) la función de onda del estado basal Ψ_0 es construida como un producto de funciones de onda, ϕ^α de cada especie cuántica α

$$\Psi_0 = \prod_{\alpha}^{N^{especies}} \phi^\alpha \quad (2-38)$$

Donde $N^{especies}$ es el número de especies cuánticas y ϕ^α es la función de onda para las partículas α , que puede ser representada como un determinante de Slater de espín orbitales moleculares (MO) ψ_a^α , dependiendo de la naturaleza fermiónica o bosónica puede ser representada como un determinante de Slater, o como un producto simetrizado de Hatree de espín orbitales moleculares (MO) ψ_a^α . La parte espacial de los MO está dada por combinación lineal de funciones de base gaussiana (GTF) χ_a^α

$$\psi_a^\alpha(r) = \sum_{\mu} C_{\mu}^{\alpha} \chi_{\mu}^{\alpha}(r; r^0) \quad (2-39)$$

Donde C_{μ}^{α} es un coeficiente de combinación y con $\chi_{\mu}^{\alpha}(r; r^0)$

$$\chi_{\mu}^{\alpha}(r; r^0) = \sum_s b_{s\mu}^{\alpha} N_{s\mu}^{\alpha} (X - X^0)^{l_s^{\alpha}} (Y - Y^0)^{m_s^{\alpha}} (Z - Z^0)^{n_s^{\alpha}} \times \exp[-\gamma_s^{\alpha} (r - r^0)^2] \quad (2-40)$$

En la expresión anterior $b_{s\mu}^{\alpha}$, son unos coeficientes de la gaussiana, $N_{s\mu}^{\alpha}$ es una constante de normalización propia de la base, los valores X, Y y Z son las coordenadas espaciales del vector r , mientras que l, m y n son los componentes del momento angular de la gaussiana, γ es el exponente de la función y por último r^0 es el centro de la función, que usualmente para electrones se toma como la posición de un núcleo.

Las ecuaciones de APMO-HF son escritas en términos de operadores efectivos de Fock de una partícula

$$f^{\alpha}(i) \psi_i^{\alpha} = \varepsilon_i^{\alpha} \psi_i^{\alpha}, \quad i = 1, \dots, N^{\alpha} \quad \alpha = 1, \dots, N^{especies} \quad (2-41)$$

Donde N^α es el número de partículas cuánticas de la especie α . Para especies fermiónicas el operador de Fock se escribe como

$$f^\alpha(i) = h^\alpha(i) + \sum_j^{N^\alpha} q_\alpha^2 [J_j^\alpha - k_j^\alpha] + \sum_{\beta > \alpha}^{N_{\text{especies}}} \sum_j^{N^\alpha} q^\alpha q^\beta J_j^\beta \quad (2-42)$$

Donde $h(i)$ es el operador de core que contiene la energía cinética e interacción con las partículas clásicas, q^α y q^β son las cargas de las especies α y β respectivamente, J_j^β es el operador de Coulomb y K_j^α el operador de intercambio.

3 Desarrollo teórico del método APMO-FMO

3.1. Extensión del método APMO bajo la aproximación FMO

En esta sección se explica brevemente el tratamiento matemático del método de orbitales moleculares de fragmentos para cualquier partícula APMO-FMO en el contexto APMO-HF.

En la literatura se encuentran dos esquemas basados en el método FMO [5] que incluyen efectos cuánticos nucleares (ECN) [2, 21], Ishimoto desarrollo un método multicomponente para analizar el efecto en la sustitución isotópica en sistemas moleculares de interés biológico [21], por otro lado, Auer [2] propuso el método (NEO) orbital núcleo-electrónico, basado en el esquema (FMO), para estudiar las propiedades asociadas a los (ECN) como, la energía del punto cero, efecto isotópico y energías vibracionales. La extensión del método APMO bajo la aproximación FMO permitirá el estudio de sistemas moleculares que contienen cualquier combinación de partículas cuánticas (electrones, núcleos, positrones, muones, etc) bajo la aproximación Hartree-Fock.

En el tratamiento RHF las energías de los monómeros y dímeros se obtienen mediante la resolución de las ecuaciones de APMO-HF para los electrones y cualquier otra partícula cuántica en cada fragmento. Las ecuaciones resultantes Hartree-Fock-Roothaan en una base de orbitales atómicos (AO) establecidos para las especies cuánticas α son

$$\tilde{\mathbf{F}}^{\alpha,X} \mathbf{C}^{\alpha,X} = \mathbf{S}^{\alpha,X} \mathbf{C}^{\alpha,X} \boldsymbol{\varepsilon}^{\alpha,X} \quad (3-1)$$

Donde \mathbf{S} , $\tilde{\mathbf{F}}$, \mathbf{C} y $\boldsymbol{\varepsilon}$ son las matrices de solapamiento, Fock, coeficientes y valores propios, respectivamente. El índice α indica especies cuánticas y el índice X denota monómeros I o dímeros IJ . En la ecuación (3-1), el operador de Fock es definido como

$$\tilde{\mathbf{F}}^{\alpha,X} = \tilde{\mathbf{H}}^{\alpha,X} + \mathbf{G}^{\alpha,X} + \mathbf{C}_{Acoplamiento}^{\alpha,X} \quad (3-2)$$

Donde $\mathbf{G}^{\alpha,X}$ es el término de dos partículas para el fragmento X y $\tilde{\mathbf{H}}^{\alpha,X}$ es un operador mono-partícula modificado que incluye el término mono-partícula estándar en el método

Hartree-Fock-APMO y un término adicional que incluye el potencial electrostático debido a la presencia de los otros monómeros. Los elementos de matriz de $\tilde{\mathbf{H}}^{\alpha,X}$ son dados por

$$\tilde{H}_{\mu\nu}^{\alpha,X} = H_{\mu\nu}^{\alpha,X} + V_{\mu\nu}^{\alpha,X} + B \sum_{i \in X} P_{\mu\nu}^i \quad (3-3)$$

El primer término $H_{\mu\nu}^{\alpha,X}$ es el operador mono-partícula estándar para las especies cuánticas α en el fragmento X y contiene la energía cinética de las especies cuánticas α , como también la interacción de las especies cuánticas α con las partículas clásicas en el fragmento X y está dado por

$$H_{\mu\nu}^{\alpha,X} = \sum_K \left\{ - \sum_i^{N^\alpha} \frac{1}{2m^\alpha} \nabla_i^2 + \sum_i^{N^\alpha} \sum_I^{N^C} \frac{q^C q^\alpha}{r_{iI}} \right\} \quad (3-4)$$

El último término en la expresión (3-2) es una nueva matriz de acoplamiento entre la especie alfa y todas las demás especies del mismo fragmento y se le denomina acoplamiento inter-especie

$$C_{Acoplamiento}^{\alpha,X} = \sum_K \left\{ \sum_{\beta > \alpha}^{N^{especies}} \sum_i^{N^\alpha} \sum_j^{N^\beta} \frac{q^\alpha q^\beta}{r_{ij}} \right\} \quad (3-5)$$

Por ejemplo, para el caso donde $\alpha=e^-$, este término permite dar cuenta del efecto de la especie cuántica β , sobre el cálculo de la estructura electrónica.

El segundo término de la ecuación (3-3), es el potencial electrostático externo debido a la presencia de los otros monómeros y corresponde a

$$V_{\mu\nu}^{\alpha,X} = \sum_{K(K \neq X)}^N \left\{ \sum_{A \in K} \left\langle \phi_\mu^\alpha \left| \frac{-Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right| \phi_\nu^\alpha \right\rangle + \sum_{\sigma\lambda \in K} D_{\sigma\lambda}^{\alpha,K} \langle \phi_\mu^\alpha \phi_\sigma^\alpha | \phi_\nu^\alpha \phi_\lambda^\alpha \rangle - \sum_{\beta \neq \alpha}^{N^{especies}} \sum_{\sigma\lambda \in K} D_{\sigma\lambda}^{\beta,K} \langle \phi_\mu^\alpha \phi_\sigma^\beta | \phi_\nu^\alpha \phi_\lambda^\beta \rangle \right\} \quad (3-6)$$

Donde el índice K es sumado sobre todo los monómeros excepto X , el índice A es sumado sobre los núcleos clásicos N_c^K en el monómero K , los índices $\mu\nu$ son sumados sobre todas las funciones base de las especies cuánticas α en el monómero K y los índices $\sigma\lambda$ son sumados sobre todas las funciones base de las especies cuánticas β en el monómero K , donde $\beta \neq \alpha$. El monómero K contiene N_α^K especies cuánticas, N_β^K especies cuánticas y N_c^K núcleos clásicos. En la ecuación (3-6), Z_A son las cargas de los núcleos clásicos, $D_{\sigma\lambda}^{\alpha,K}$ y $D_{\sigma\lambda}^{\beta,K}$ son las matrices de densidad de la especie cuánticas α y β , en el monómero K , respectivamente. El tercer término en la ecuación (3-6) es incluido solo cuando hay rompimiento de enlaces covalentes,

en este término, B es una constante positiva usualmente 10^6 ua y $P_{\mu\nu}^i = \langle \phi_\mu^\alpha | \phi_i^h \rangle \langle \phi_i^h | \phi_\mu^\alpha \rangle$ es un operador de proyección, el cual es usado para localizar orbitales moleculares electrónicos, donde ϕ_i^h son orbitales electrónicos híbridos ubicados en los átomos involucrados en la fragmentación del enlace covalente, comúnmente este término no es necesario para núcleos cuánticos ya que por ejemplo, las densidades nucleares están muy localizadas a diferencia de las densidades electrónicas, pero se podría incluir si es necesario.

Por último la energía FMO-APMO-HF viene dada por

$$E_X^{APMO-HF} = \frac{1}{2} Tr \left[\mathbf{D}_X^{APMO-HF} \left(\tilde{\mathbf{H}}_X + \tilde{\mathbf{F}}_X^{indep} \right) \right] + E_X^\gamma + E_X^{RN} \quad (3-7)$$

Aquí E_X^γ se denomina energía de acoplamiento inter-especie y da cuenta de la atracción o repulsión entre las partículas de especies diferentes. \tilde{F}_X^{indep} es la matriz de Fock sin considerar el último término de la ecuación (3-2).

Y la energía FMO2-APMO-RHF se escribe como

$$E_{FMO2}^{APMO-HF} = \sum_I E_I'^{APMO-HF} + \sum_{I>J} \left(E_{IJ}'^{APMO-HF} - E_I'^{APMO-HF} - E_J'^{APMO-HF} \right) + \sum_{I>J} Tr \left(\Delta \mathbf{D}_{IJ}^{APMO-HF} \mathbf{V}_{IJ}^{APMO-HF} \right) \quad (3-8)$$

4 Implementación en el programa LOWDIN

4.1. El programa LOWDIN

LOWDIN [12] es un programa de química cuántica que incluye la metodología Any Particle Molecular Orbital (APMO). La versión actual del código permite realizar cálculos con los siguientes métodos: Hartree-Fock, Teoría de perturbaciones de segundo orden Möller-Plesset, interacción de configuraciones, teoría funcional de la densidad, teoría de propagadores y orbitales moleculares de fragmentos. El programa LOWDIN ha sido escrito en FORTRAN 2003 siguiendo una filosofía orientada a objetos. Si bien, FORTRAN no fue un lenguaje originalmente diseñado para soportar programación orientada a objetos (POO), el estándar 2003 busca dar soporte a tal paradigma de programación [1].

La estructura básica de LOWDIN es el programa CORE (ver figura 4-1), que incluye un conjunto de herramientas que cargan la información del archivo input, genera el sistema molecular y realiza todas las tareas requeridas. LOWDIN también contiene los programas INTS y SCF. El programa INTS evalúa las integrales mono-partícula y bi-partícula para el conjunto base representado por orbitales tipo Gaussianos GTOs (Gaussian Type Orbitals, por sus siglas en inglés). Las integrales mono-partícula para los términos de solapamiento, energía cinética y energía de atracción nuclear han sido implementadas para funciones Gaussianas (GTOs) de cualquier momento angular siguiendo los esquemas de recursión de Obara-Saika [29] y Head-Gordon-Pople [18].

Las integrales bi-partícula del tipo $(ab|r_{12}^{-1}|rs)$ son calculadas con la librería LIBINT [11]. Las integrales pueden ser almacenadas en memoria o en disco, las integrales almacenadas en disco son agrupadas en pilas (stacks), que contienen un máximo de 30.000 de estas integrales. Varios stacks o pilas son calculados simultáneamente para explotar el poder computacional de las máquinas.

El programa SCF (Self Consistent Field, por sus siglas en inglés) ha sido desarrollado para minimizar la energía de un sistema molecular que contiene múltiples especies cuánticas por medio del esquema Hartree-Fock APMO. En un cálculo multi-especies, el programa LOWDIN construye una matriz de Fock por cada especie cuántica y estas matrices son

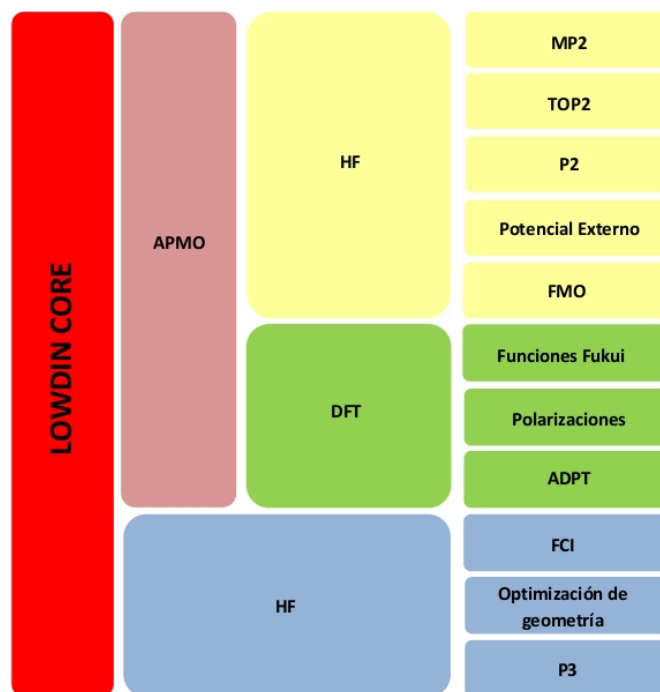


Figura 4-1: Estructura Básica del programa LOWDIN.

iteradas hasta alcanzar la convergencia. Los métodos de aceleración de convergencia tales como, DIIS [30], level shifting [33] y optimal damping [3] han sido implementados y son completamente operacionales para cualquier especie cuántica.

4.2. Implementación del método APMO-FMO

El método de orbitales moleculares de fragmentos para cualquier partícula fue implementado adicionando nuevas subrutinas a los módulos del programa LOWDIN, bajo el lenguaje de programación FORTRAN 2003 siguiendo la filosofía de la programación orientada a objetos. Las siguientes subsecciones describen los detalles de las modificaciones hechas en el programa LOWDIN.

El método de orbitales moleculares de fragmentos para cualquier partícula implementado en LOWDIN realiza cálculos de energía por medio del siguiente procedimiento:

- Se construyen las densidades iniciales por cada especie cuántica para todos los fragmentos (monómeros), estas densidades pueden ser de Huckel o Hcore.
- Con las densidades iniciales de todos los fragmentos se construye el potencial electrostático (PES), la figura 4-2 resume el significado del PES en el método APMO-FMO

- Se realiza un cálculo SCF para cada fragmento, en el método de orbitales moleculares de fragmentos un ciclo completo del SCF para todos los fragmentos recibe el nombre de iteración.
- Se calcula la diferencia de energía de los monómeros entre dos iteraciones consecutivas, si esta diferencia es menor a 0,0000001 u.a., los monómeros alcanzan la convergencia en un potencial electrostático externo auto-consistente, este procedimiento recibe el nombre de carga auto-consistente SCC (Self Consistent Charge, por sus siglas en inglés), la figura 4-3 representa el procedimiento SCC.
- Se construyen las densidades iniciales para todos los fragmentos (dímeros), estas densidades pueden ser de Huckel o Hcore.
- Se realiza un cálculo SCF para cada dímero con una sola iteración.
- Se suman las energías de los monómeros y dímeros para obtener la energía total del sistema (ver figura 4-4).

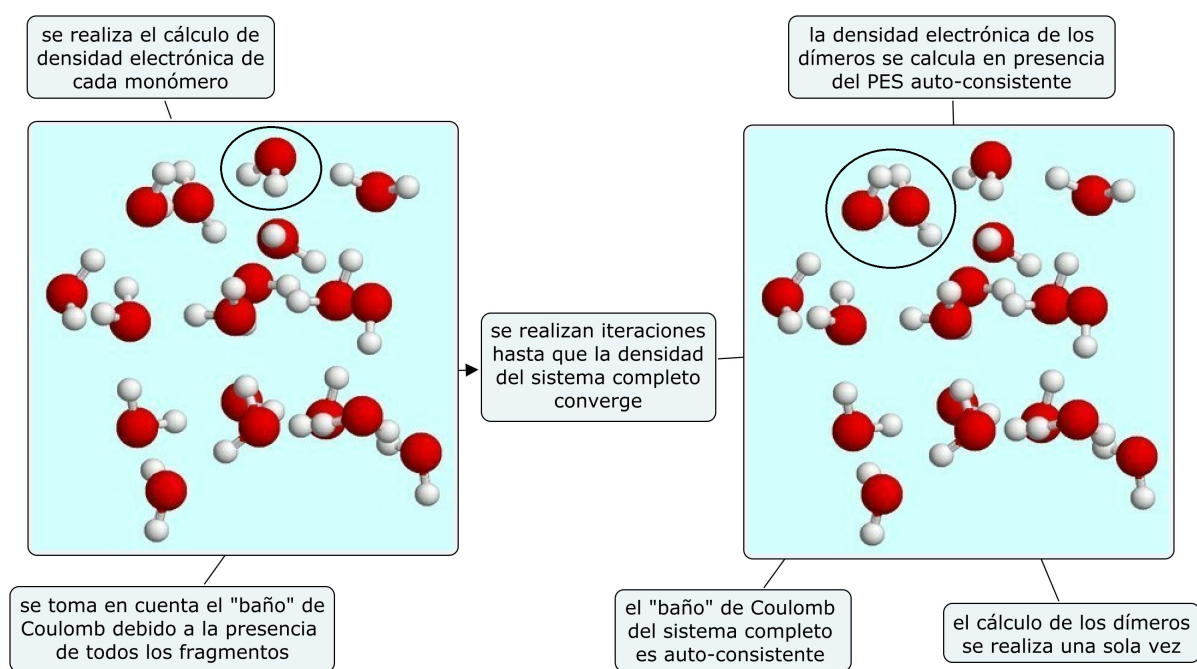


Figura 4-2: Potencial electrostático en el esquema APMO-FMO

4.2.1. Programa INTS

El programa INTS fue modificado para realizar el cálculo de integrales mono-partícula y bi-partícula entre fragmentos. Las integrales mono-partícula corresponden a las interacciones

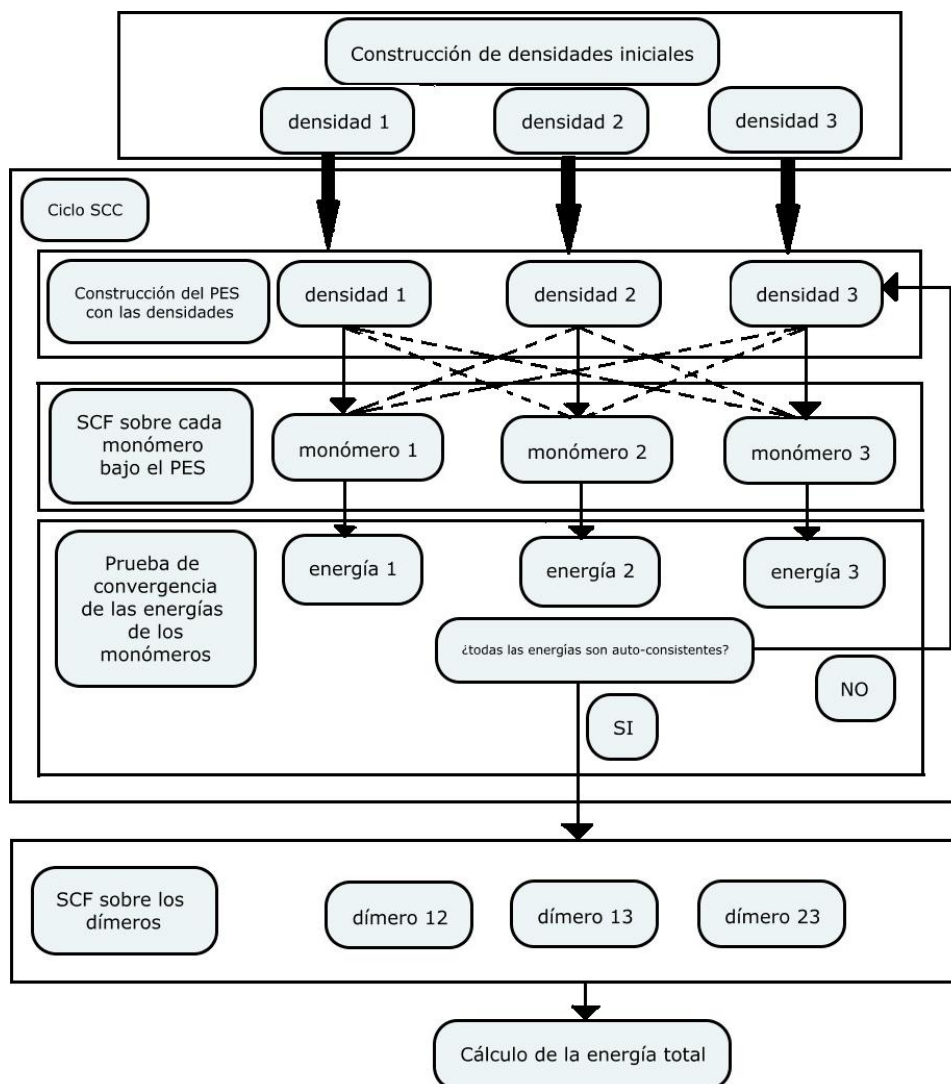


Figura 4-3: Procedimiento de carga auto-consistente SCC en el método APMO-FMO

entre especies cuánticas y cargas puntuales entre fragmentos, las integrales bi-partícula corresponden a las interacciones entre especies cuánticas entre fragmentos, estas interacciones pueden ser intra-especie o inter-especie. Para las interacciones inter-especie no se incluye el término de intercambio, debido a que es una interacción entre especies cuánticas diferentes. Las interacciones intra-especie tampoco incluyen el término de intercambio, aunque se trata de una interacción entre especies cuánticas iguales, en el método de orbitales moleculares de fragmentos el producto de funciones de onda entre fragmentos no necesariamente es ortogonal, por lo tanto, no se incluye el intercambio en el potencial electrostático.

$$\begin{aligned}
 E = & \sum_I^N E_I + \sum_{I>J}^N (E_{IJ} - E_I - E_J) \\
 & + \sum_{I>J>K}^N \{ (E_{IJK} - E_I - E_J - E_K) - (E_{IJ} - E_I - E_J) \\
 & - (E_{IK} - E_I - E_K) - (E_{JK} - E_J - E_K) \}
 \end{aligned}$$

Figura 4-4: Energía total para monómeros (FMO1), dímeros (FMO2) y trímeros (FMO3) en el método APMO-FMO.

4.2.2. Programa SCF

El programa SCF fue modificado para realizar cálculos de monómeros que permitan alcanzar la convergencia en un campo electrostático externo, es decir, realizando el número de SCFs necesarios para alcanzar la convergencia de todos los fragmentos en el procedimiento de carga auto-consistente SCC. La figura 4-3 muestra el procedimiento general para el cálculo de energía de un sistema molecular dividido en tres fragmentos.

Tabla 4-1: Control de variables del método APMO-FMO en el programa LOWDIN

Opción	Tipo de Variable	Descripción	Valor por defecto
fragmentNumber	INTEGER	Declara el número de fragmento al que pertenece la partícula	1
nBodyFragmentMolecularOrbital	INTEGER	Indica el orden de corrección en el método APMO-FMO	2
totalNumberOfFragments	INTEGER	Le indica al programa el número total de fragmentos	1

4.2.3. Ejecutando un cálculo con el método APMO-FMO en LOWDIN

La versión actual del programa LOWDIN incluye el método APMO-FMO con correcciones a primer APMO-FMO1 y segundo orden APMO-FMO2. La implementación para incluir correcciones a tercer orden esta en progreso pero no será discutida en este trabajo.

Para realizar un cálculo con el esquema APMO-FMO usando el programa LOWDIN, se debe indicar el número de fragmento al que pertenece la partícula por medio de la variable `fragmentNumber`. El orden de la corrección del método esta dado por la variable `nBodyFragmentMolecularOrbital` y se debe incluir en el grupo TASKS. Por medio de la variable `totalNumberOfFragments` el programa conoce el número total de fragmentos y debe ser incluida en el grupo FMO como se muestra en la figura 4-5.

```
SYSTEM_DESCRIPTION='trimer of water'

GEOMETRY
e-[O] 3-21G -2.4137412836 3.9561334928 0.1374116285 fragmentNumber=1
e-[H] 3-21G -2.3684974635 4.0893374009 1.0919409443 fragmentNumber=1
e-[H] 3-21G -1.6824992631 3.3596124713 -0.1476099843 fragmentNumber=1
O dirac -2.4137412836 3.9561334928 0.1374116285 fragmentNumber=1
H_1 dirac -2.3684974635 4.0893374009 1.0919409443 fragmentNumber=1
H_1 dirac -1.6824992631 3.3596124713 -0.1476099843 fragmentNumber=1
e-[O] 3-21G -0.2211454384 3.0733525924 -1.0088715068 fragmentNumber=2
e-[H] 3-21G -0.1147163803 2.4219237658 -1.7116057254 fragmentNumber=2
e-[H] 3-21G -0.2734403063 3.9807150352 -1.3883591069 fragmentNumber=2
O dirac -0.2211454384 3.0733525924 -1.0088715068 fragmentNumber=2
H_1 dirac -0.1147163803 2.4219237658 -1.7116057254 fragmentNumber=2
H_1 dirac -0.2734403063 3.9807150352 -1.3883591069 fragmentNumber=2
e-[O] 3-21G -1.1408694860 5.4717638658 -1.5981675614 fragmentNumber=3
e-[H] 3-21G -1.7870350244 5.1660431137 -0.9197359950 fragmentNumber=3
e-[H] 3-21G -1.6064723543 5.7520272622 -2.3947726930 fragmentNumber=3
O dirac -1.1408694860 5.4717638658 -1.5981675614 fragmentNumber=3
H_1 dirac -1.7870350244 5.1660431137 -0.9197359950 fragmentNumber=3
H_1 dirac -1.6064723543 5.7520272622 -2.3947726930 fragmentNumber=3
END GEOMETRY

TASKS
    method = "RHF"
    nBodyFragmentMolecularOrbital=2
END TASKS

FMO
    totalNumberOfFragments=3
END FMO
```

Figura 4-5: Estructura Básica de un archivo input para el método APMO-FMO en el programa LOWDIN

La figura 4-5 muestra un archivo input para correr un cálculo con el método APM-FMO de un trímero de agua. En este ejemplo todos los electrones son tratados como partículas cuánticas. El grupo GEOMETRY incluye la información de las partículas, multiplicidad electrónica y el nombre y posición del conjunto base empleado en el cálculo. El grupo TASKS indica un cálculo Hartree-Fock restringido (RHF) seguido por el orden de corrección del método APMO-FMO (`nBodyFragmentMolecularOrbital=2`).

Los resultados del cálculo APMO-FMO aparecen al final de un archivo output como se muestra en la figura 4-6. Las energías de los monómeros se muestran en la tabla que aparece debajo de “INFORMATION OF MONOMERS” y corresponden a las energías sin incluir la contribución del potencial electrostático. La corrección de energía a primer orden APMO-FMO1 se muestra al lado de “TOTAL ENERGY E_uncorr(1)” y esta dada en Hartrees. La tabla que aparece debajo de “INFORMATION OF DIMERS” corresponde a la información de dímeros dado por todas las posibles combinaciones entre monómeros “i” y “j”. La segunda columna muestra las energías de los dímeros sin incluir la contribución del potencial electrostático. La tercera columna muestra los valores de energía para la ecuación en verde de la figura 4-4 con la inclusión del potencial electrostático. La corrección de energía a segundo orden APMO-FMO2 se muestra al lado de “TOTAL ENERGY E_uncorr(2)” y esta dada en Hartrees.

```

ONE-BODY FMO PROPERTIES:
=====

      INFORMATION OF MONOMERS
-----
      Monomer      Energy'
-----
          1      -75.583496561210
          2      -75.583432895898
          3      -75.583528248472

TOTAL ENERGY E_uncorr(1)  =   -226.750457705580

TWO-BODY FMO PROPERTIES:
=====

      INFORMATION OF DIMERS
-----
      i      j      Energy'_(ij)      E_(ij)-E_(i)-E_(j)
-----
          2      1      -151.185809758589      0.110268858479
          3      1      -151.185908229875      0.122910204260
          3      2      -151.184370775574      0.111557392915

TOTAL ENERGY E_uncorr(2)  =   -226.813176367927

```

Figura 4-6: Estructura Básica de un archivo output para el método APMO-FMO en el programa LOWDIN

5 Aplicaciones del método APMO-FMO

En este capítulo se presenta una evaluación numérica del método APMO-FMO implementado en el programa de química cuántica LOWDIN. Con el fin de comprobar la correcta implementación del esquema APMO-FMO, se realizaron cálculos de prueba al nivel FMO1-RHF y FMO2-RHF los cuales se compararon con cálculos realizados empleando el paquete de estructura electrónica GAMESS [34]

5.1. Cálculos de energía total a nivel FMO1-RHF y FMO2-RHF

La Tabla 5-1 muestra los valores de energía FMO1-RHF calculados con el paquete de estructura electrónica GAMESS [34] y se comparan con los valores de energía calculados con el método APMO-FMO implementado en el programa LOWDIN, los resultados obtenidos con el método APMO-FMO implementado en el programa LOWDIN están en completo acuerdo con los valores calculados con el paquete de estructura electrónica GAMESS [34]

Tabla 5-1: Corrección de energía a primer orden FMO1-RHF

Sistema molecular	Conjunto base	Energía total FMO1-RHF		
		GAMESS	LOWDIN	ΔE (kcal/mol)
	6-31G(d,p)	Energía (Hartrees)	Energía (Hartrees)	
$(H_2O)_3$		-228,066491	-228,066490	0,0
$(H_2O)_4$		-304,075594	-304,075594	0,0
$(H_2O)_5$		-380,090681	-380,090681	0,0
$(H_2O)_6$		-456,113002	-456,113001	0,0
$(H_2O)_8$		-608,160068	-608,160068	0,0
Etanol + $(H_2O)_3$		-382,151699	-382,151699	0,0
Etanol + $(H_2O)_6$		-610,213126	-610,213232	0,0
Fenol + $(H_2O)_3$		-533,634927	-533,634927	0,0
Fenol + $(H_2O)_6$		-761,699424	-761,699349	0,0

La Tabla **5-2** muestra los valores de la corrección de energía a segundo orden FMO2-RHF calculados con el paquete de estructura electrónica GAMESS [34] y con el método APMO-FMO implementado en el programa LOWDIN, los resultados obtenidos permiten establecer que la implementación del método APMO-FMO en el programa LOWDIN fue satisfactoria.

Tabla 5-2: Corrección de energía a segundo orden FMO2-RHF

Sistema molecular	Conjunto base	Energía total FMO2-RHF		
		GAMESS	LOWDIN	
		Energía (Hartrees)	Energía (Hartrees)	ΔE (kcal/mol)
	6-31G(d,p)			
$(H_2O)_3$		-228,098450	-228,098451	0,0
$(H_2O)_4$		-304,137466	-304,137466	0,0
$(H_2O)_5$		-380,173702	-380,173702	0,0
$(H_2O)_6$		-456,214013	-456,214012	0,0
$(H_2O)_8$		-608,313884	-608,313883	0,0
Etanol + $(H_2O)_3$		-382,202826	-382,202827	0,0
Etanol + $(H_2O)_6$		-610,322908	-610,322869	0,0
Fenol + $(H_2O)_3$		-533,685758	-533,685760	0,0
Fenol + $(H_2O)_6$		-761,783975	-761,783995	0,0

5.1.1. Precisión del método APMO-FMO

La tabla **5-3** muestra los valores de energía calculados con los métodos FMO2-RHF y RHF, es decir, el cálculo de energía fragmentando el sistema molecular (FMO2-RHF) y sin fragmentar el sistema molecular (RHF), esta comparación permite determinar el error asociado a la fragmentación del sistema molecular y la no inclusión del intercambio entre fragmentos. Los sistemas estudiados en este trabajo se muestran en las figuras **5-1**, **5-2**, **5-3** y **5-4**. El esquema de fragmentación para todas las estructuras calculadas consistió en considerar cada molécula como un fragmento. Para las estructuras de $(H_2O)_3$, $(H_2O)_4$, $(H_2O)_5$ y $(H_2O)_8$ el error más pequeño se encuentra en el trímero de agua (0,2 kcal/mol) y el error más grande se presenta en la estructura de $(H_2O)_8$ (2,8 kcal/mol), el aumento en el error se debe a la transferencia de carga entre fragmentos, es decir, una corrección de segundo orden no incluye suficiente transferencia de carga entre fragmentos en sistemas como los cluster de agua con un número grande de moléculas. Para las estructuras de etanol y fenol solvatados, se tienen resultados con precisión química, por ejemplo, para el etanol y el fenol con $(H_2O)_3$ el error es de 0,3 kcal/mol. Al incrementar el tamaño del sistema el error no es tan importante, como se observa en la tabla **5-3** para las estructuras de etanol y fenol solvatadas con $(H_2O)_6$ el error es de 1,4 y 0,5 kcal/mol, respectivamente.

Tabla 5-3: Energías al nivel FMO2-RHF y RHF con el programa LOWDIN

Sistema molecular	Conjunto base	Energía total		
		FMO2-RHF	RHF	
		Energía (Hartrees)	Energía (Hartrees)	ΔE (Hartrees)
	6-31G(d,p)			
$(H_2O)_3$		-228,098451	-228,098129	0,000322
$(H_2O)_4$		-304,137466	-304,136549	0,000917
$(H_2O)_5$		-380,173702	-380,172922	0,000780
$(H_2O)_6$		-456,214012	-456,210629	0,003382
$(H_2O)_8$		-608,313883	-608,309374	0,004508
Etanol + $(H_2O)_3$		-382,202827	-382,202199	0,000628
Etanol + $(H_2O)_6$		-610,322869	-610,320616	0,002253
Fenol + $(H_2O)_3$		-533,685760	-533,685165	0,000595
Fenol + $(H_2O)_6$		-761,783995	-761,783061	0,000934

5.2. Efectos cuánticos nucleares con el método APMO-FMO

La Tabla 5-4 muestra los valores de energía APMO-FMO1-RHF calculados con el programa LOWDIN. Para las estructuras que aparecen en la tabla 5-4 un núcleo de hidrógeno y todos los electrones fueron tratados como partículas cuánticas, es decir, partículas con una función de onda asociada. Los resultados obtenidos con el método APMO-FMO presentan la misma tendencia en el error asociado con la fragmentación del sistema con respecto al cálculo sin núcleos cuánticos. En la tabla 5-4 se observa que el error mas pequeño sigue siendo para el trímero de agua (0,2 kcal/mol) y el error más grande se encuentra en el cluster de $(H_2O)_8$ (2,8 kcal/mol). Para las estructuras de etanol y fenol solvatados, se tienen resultados con precisión química. En la tabla 5-5 se presentan las diferencias entre el cálculo de energía con todos los núcleos clásicos y con un núcleo de hidrógeno cuántico ΔE_{QC} , esta diferencia corresponde a la energía del punto cero asociada a los núcleos cuánticos.

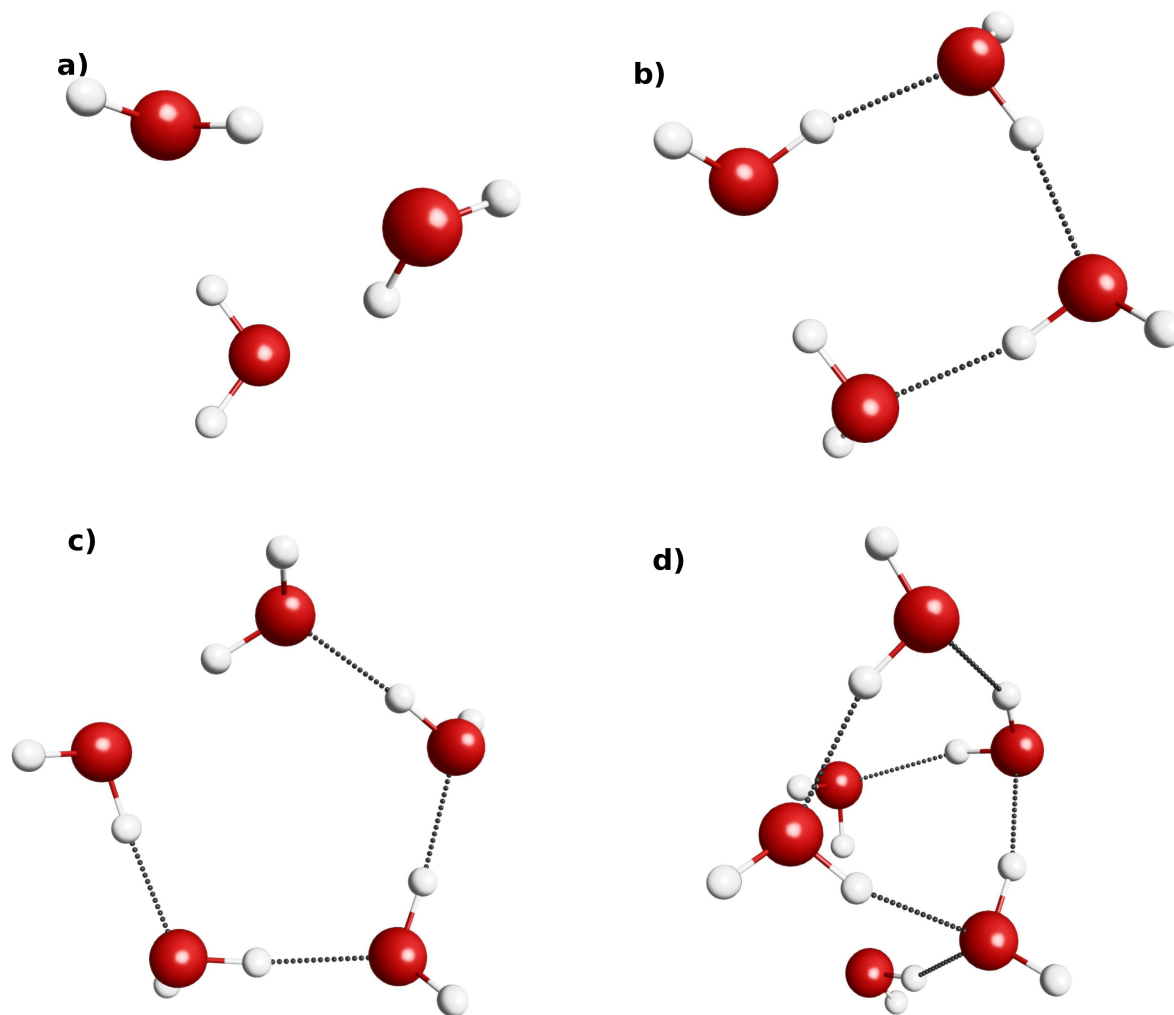


Figura 5-1: Estructuras estudiadas: a) trímero de agua, b) tetrámero de agua, c) pentámero de agua y d) hexámero de agua. Para todas las estructuras el conjunto base electrónico 6-31G(d,p) y la base nuclear DZSPDN fueron empleados.

Tabla 5-4: Energía total APMO-FMO1-RHF, APMO-FMO2-RHF y APMO-RHF

Sistema molecular	APMO-FMO1-RHF	APMO-FMO2-RHF	APMO-RHF	ΔE (Hartrees)
$(H_2O)_3$	-228,024385	-228,056442	-228,056121	0,000321
$(H_2O)_4$	-304,075594	-304,095805	-304,094889	0,000916
$(H_2O)_5$	-380,047920	-380,134556	-380,133776	0,000780
$(H_2O)_6$	-456,070905	-456,173768	-456,170387	0,003381
$(H_2O)_8$	-608,117991	-608,272132	-608,267625	0,004507
Etanol + $(H_2O)_3$	-382,109601	-382,160834	-382,160207	0,000627
Fenol + $(H_2O)_3$	-533,592882	-533,643894	-533,643300	0,000594

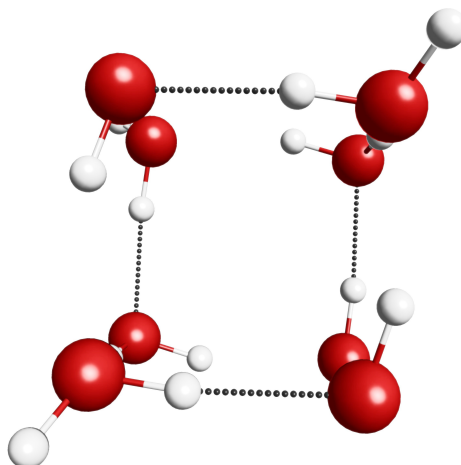


Figura 5-2: Cluster de $(H_2O)_8$ estudiado con el conjunto base electrónico 6-31G(d,p) y la base nuclear DZSPDN.

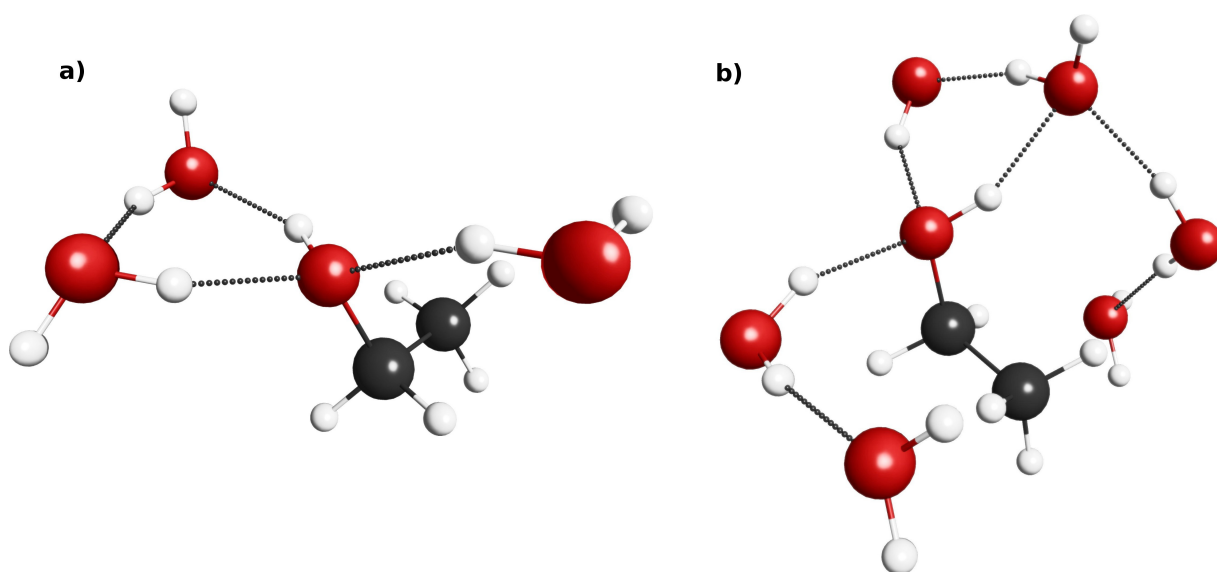


Figura 5-3: Estructura de Etanol + $(H_2O)_3$ y $(H_2O)_6$ estudiado con el conjunto base electrónico 6-31G(d,p) y la base nuclear DZSPDN.

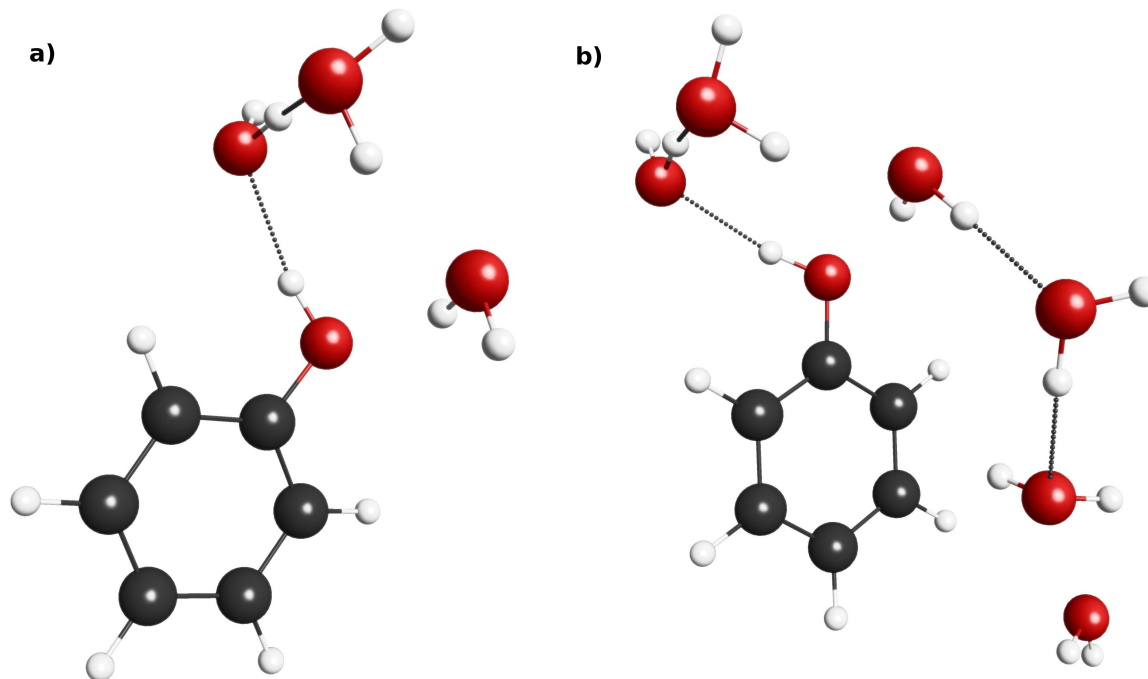


Figura 5-4: Estructura de Fenol + $(H_2O)_3$ y $(H_2O)_6$ estudiado con el conjunto base electrónico 6-31G(d,p) y la base nuclear DZSPDN.

Tabla 5-5: Energía total APMO-FMO2-RHF y FMO2-RHF

Sistema molecular	FMO2-RHF	APMO-FMO2-RHF	ΔE_{QC} (Hartrees)
$(H_2O)_3$	-228,098451	-228,056442	0,042009
$(H_2O)_4$	-304,137466	-304,095805	0,041661
$(H_2O)_5$	-380,173702	-380,134556	0,039146
$(H_2O)_6$	-456,214012	-456,173768	0,040244
$(H_2O)_8$	-608,313883	-608,272132	0,041751
Etanol + $(H_2O)_3$	-382,202827	-382,160834	0,041993
Fenol + $(H_2O)_3$	-533,685760	-533,643894	0,041866

6 Conclusiones y Perspectivas

6.1. Conclusiones

En el presente trabajo se logró implementar el método de orbitales moleculares de fragmentos bajo la aproximación del orbital molecular para cualquier partícula (APMO-FMO) en el programa de química cuántica LOWDIN y se comprobó la correcta implementación comparando los resultados con el paquete de estructura electrónica GAMESS [34].

El método fue aplicado para estudiar efectos cuánticos nucleares en moléculas de etanol y fenol con solvatación explícita $(H_2O)_3$ y $(H_2O)_6$, los resultados encontrados para estos sistemas muestran que la corrección a segundo orden APMO-FMO2-RHF permite obtener valores con precisión química. También se aplicó el método en cluster de agua $(H_2O)_n$ donde $n = 3, 4, 5, 6$ y 8 , los resultados encontrados para estos sistemas muestran que una corrección de energía a segundo orden no incluye suficiente transferencia de carga para cluster de agua con $n \geq 6$.

6.2. Perspectivas

La metodología propuesta será de gran importancia para investigaciones posteriores sobre efectos cuánticos nucleares y energías de solvatación de protones y positrones en sistemas moleculares de interés biológico. Actualmente se están calculando las energías de enlace de protones y positrones con solvatación explícita y se está trabajando en la implementación de la corrección a tercer orden. El trabajo futuro estará enfocado en la unión de la teoría de propagadores [32] y el método APMO-FMO para obtener afinidades positrónicas y afinidades protónicas en sistemas moleculares de gran tamaño y de interés biológico.

Bibliografía

- [1] ISO/IEC 1539-1:2010. Information technology-programming languages-fortran-part 1: Base language. *International Organization for Standardization (ISO)*, 2009.
- [2] B. Auer, M. V. Pak, and S. Hammes-Schiffer. *J. Phys. Chem. C*, 114:5582–5588, 2010.
- [3] Eric Cancès and Claude Le Bris. Can we outperform the diis approach for electronic structure calculations \ddagger . *Int. J. Quantum Chem.*, 79:82–90, 2000.
- [4] D. Fedorov, P Avramov, J. H. Jensen, and K. Kitaura. Analytic gradient for the adaptive frozen orbital bond detachment in the fragment molecular orbital method. *Chemical Physics Letters*, 477:169–175, 2009.
- [5] D. Fedorov and K. Kitaura. *The Fragment Molecular Orbital Method*. CRC Press, United States of America, 2009.
- [6] D.G. Fedorov and K. Kitaura. Pair interaction energy decomposition analysis. *Journal of Computational Chemistry*, 28(1):222–237, 2006.
- [7] Dmitri G. Fedorov and Kazuo Kitaura. The importance of three-body terms in the fragment molecular orbital method. *J. Chem. Phys*, 120:6832, 2004.
- [8] Dmitri G. Fedorov and Kazuo Kitaura. Extending the power of quantum chemistry to large systems with the fragment molecular orbital method. *J. Phys. Chem. A*, 111:6904–6914, 2007.
- [9] Dmitri G. Fedorov and Kazuo Kitaura. Energy decomposition analysis in solution based on the fragment molecular orbital method. *J. Phys. Chem. A*, 116:704–719, 2012.
- [10] Dmitri G. Fedorov, Takeshi Nagata, and Kazuo Kitaura. Exploring chemistry with the fragment molecular orbital method. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 14:7562–7577, 2012.
- [11] J. T. Fermann and E. F. Valeev. Libint: Machine-generated library for efficient evaluation of molecular integrals over gaussians. 2003.
- [12] R. Flores-Moreno, E. Posada, F. Moncada, J. Romero, J. Charry, M. Díaz-Tinoco, S. Gonzalez, N. Aguirre, and A. Reyes. Lowdin: The any particle molecular orbital code. *Int. J. Quantum Chem.*, 114:50–56, 2014.

-
- [13] S.A. González, N. F. Aguirre, and A. Reyes. Theoretical investigation of isotope effects: The any-particle molecular orbital code. *International Journal of Quantum Chemistry*, 108(10):1742–1749, 2008.
- [14] S.A. González and A. Reyes. Nuclear quantum effects on the heh^+ complex with the nuclear molecular orbital approach. *International Journal of Quantum Chemistry*, 110(3):689–696, 2009.
- [15] M. S. Gordon, D. G. Fedorov, S. R. Pruitt, and L. V. Slipchenko. *Chem. Rev.*, 112:632–672, 2012.
- [16] Mark S. Gordon, Jonathan M. Mullin, Spencer R. Pruitt, Luke B. Roskop, Lyudmila V. Slipchenko, and Jerry A. Boatz. *J. Phys. Chem. B*, 113:9646–9663, 2009.
- [17] A. Hazra, J.H. Skone, and S. Hammes-Schiffer. Combining the nuclear-electronic orbital approach with vibronic coupling theory: Calculation of the tunneling splitting for malonaldehyde. *The Journal of Chemical Physics*, 130:054108, 2009.
- [18] M. Head-Gordon and J. A. Pople. A method for two-electron gaussian integral and integral derivative evaluation using recurrence relations. *J. Chem. Phys.*, 89:5777, 1986.
- [19] T. Iordanov and S. Hammes-Schiffer. Vibrational analysis for the nuclear-electronic orbital method. *The Journal of Chemical Physics*, 118(21):9489–9496, 2003.
- [20] Takeshi Ishikawa, Yuji Mochizuki, Tatsuya Nakano, Shinji Amari, Hirotohi Mori, Hiroaki Honda, Takatoshi Fujita, Hiroaki Tokiwa, Shigenori Tanaka, Yuto Komeiji, Kaori Fukuzawa, Kiyoshi Tanaka, and Eisaku Miyoshi. Fragment molecular orbital calculations on large scale systems containing heavy metal atom. *Chemical Physics Letters*, 427:159–165, 2006.
- [21] T. Ishimoto, M. Tachikawa, and U. Nagashima. A fragment molecular-orbital-multicomponent molecular-orbital method for analyzing H/D isotope effects in large molecules. *J. Chem. Phys.*, 124:014112, 2006.
- [22] K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, and M. Uebayasi. Fragment molecular orbital method: an approximate computational method for large molecules. *Chem. Phys. Letters*, 313:701, 1999.
- [23] Yuji Mochizuki, Shigeru Koikegami, Tatsuya Nakano, Shinji Amari, and Kazuo Kitaura. *Chemical Physics Letters*, 396:473–479, 2004.
- [24] F. Moncada, S.A. González, and A. Reyes. First principles investigation of hydrogen isotope effects in $[\text{XSO}_4 - \text{H} - \text{SO}_4\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{H}, \text{K}$) complexes. *Molecular Physics*, 108(11):1545–1552, 2010.

- [25] D.V. Moreno, S.A. González, and A. Reyes. Secondary hydrogen isotope effects on the structure and stability of Cation- π complexes (Cation = Li^+ , Na^+ , K^+ and π = Acetylene, Ethylene, Benzene). *The Journal of Physical Chemistry A*, 114:9231–9236, 2010.
- [26] H. Nakai. Nuclear orbital plus molecular orbital theory: Simultaneous determination of nuclear and electronic wave functions without Born-Oppenheimer approximation. *International Journal of Quantum Chemistry*, 107:2849–2869, 2007.
- [27] Tatsuya Nakano, Tsuguchika Kaminuma, Toshiyuki Sato, Yutaka Akiyama, Masami Uebayasi, and Kazuo Kitaura. Fragment molecular orbital method: application to polypeptides. *Chemical Physics Letters*, 318:614–618, 2000.
- [28] Tatsuya Nakano, Tsuguchika Kaminuma, Toshiyuki Sato, Kaori Fukuzawa, Yutaka Akiyama, Masami Uebayasi, and Kazuo Kitaura. *Chemical Physics Letters*, 351:475–480, 2002.
- [29] Shigeru Obara and A Saika. Efficient recursive computation of molecular integrals over cartesian gaussian functions. *J. Chem. Phys.*, 84:3963, 1986.
- [30] P Pulay. Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration. *J. Comput. Chem.*, 3:556–560, 1982.
- [31] A. Reyes, M.V. Pak, and S. Hammes-Schiffer. Investigation of isotope effects with the nuclear-electronic orbital approach. *The Journal of Chemical Physics*, 123:064104, 2005.
- [32] J. Romero, E. Posada, R. Flores-Moreno, and A. Reyes. A generalized any particle propagator theory: Assessment of nuclear quantum effects on electron propagator calculations. *J. Chem. Phys.*, 137(7):074105, 2012.
- [33] V. R. Saunders and I. H. Hillier. A level-shifting method for converging closed shell hartree-fock wave functions. *Int. J. Quantum Chem.*, 7:699–705, 1973.
- [34] M. Schmidt, K. Baldridge, J. Boatz, S. Elbert, M. Gordon, J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. Windus, M. Dupuis, and J. Montgomery. *J. Comput. Chem.*, 14:1347–1363, 1993.
- [35] M.F. Shibl, M. Pietrzak, H. Limbach, and O. Kuhn. Geometric h/d isotope effects and cooperativity of the hydrogen bonds in porphycene. *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, 8:315–321, 2007.
- [36] C. Swalina, M.V. Pak, and S. Hammes-Schiffer. Analysis of the nuclear-electronic orbital method for model hydrogen transfer systems. *The Journal of Chemical Physics*, 123:014303, 2005.

-
- [37] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, and K. Iguchi. An extension of ab initio molecular orbital theory to nuclear motion. *Chemical Physics Letters*, 290:437–442, 1998.
- [38] S. Webb, T. Iordanov, and S. Hammes-Schiffer. Multiconfigurational nuclear-electronic orbital approach: Incorporation of nuclear quantum effects in electronic structure calculations. *J. Chem. Phys.*, 117:4106–4118, 2002.
- [39] Y. Imamura Y. Ikabata and H. Nakai. Interpretation of intermolecular geometric isotopo effect in hydrogen bonds: Nuclear orbital plus molecular orbital study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115:1433–1439, 2011.
- [40] R. Zaleśny, M. G. Papadopoulos, P. G. Mezey, and J. Leszczynski. *Linear-Scaling Techniques in Computational chemistry and Physics*. Springer, 2011.